

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

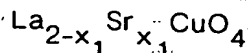
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 553 452 A2**

(12)

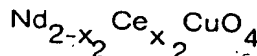
**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(21) Anmeldenummer: **92120975.5**(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **G01N 27/12**(22) Anmeldetag: **09.12.92**(30) Priorität: **27.01.92 DE 4202146**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.08.93 Patentblatt 93/31**(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT PT SE**(71) Anmelder: **ROTH-Technik GmbH & Co.  
Forschung für Automobil- und  
Umwelttechnik  
Max-Roth-Strasse  
W-7560 Gaggenau(DE)**(72) Erfinder: **Härdtl, Karl-Heinz, Prof. Dr.  
Prof. Eichmannstrasse 27  
W-6729 Hagenbach(De)**(74) Vertreter: **Säger, Manfred, Dipl.-Ing.  
Richard-Strauss-Strasse 56  
W-8000 München 80 (DE)**(54) **Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxiden.**

(57) Ein Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide enthält ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_1$  im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und  
ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_2$  im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt.

**EP 0 553 452 A2**

Die vorliegende Erfindung betrifft Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxide, insbesondere einen Sauerstoffsensor, der n- und p-halbleitende Sensormaterialien enthält, Verfahren zur Herstellung des Sensors sowie dessen Verwendung.

Gasdetektoren, die Sensormaterialien der allgemeinen Formel

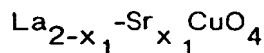


enthalten, sind bekannt (DE-23 34 044 C3). Sie werden nicht zum Nachweis von Sauerstoff, sondern zum Nachweis von oxidierbaren Gasen verwendet. Die unter die obige Formel fallenden Cuprate werden aber in der genannten Druckschrift nur am Rande in undotierter Form verwendet, ihre Fähigkeit zum Nachweis oxidierbarer Gase ist nicht besonders ausgeprägt.

Es wurde gefunden, daß Cuprate von seltenen Erden oder Alkalimetallen ein ausgezeichnetes Nachweisverhalten für Sauerstoff aufweisen, insbesondere in dotierter Form, wenn sie mit Erdalkalimetallen oder seltenen Erden mit Ordnungszahlen von 57 bis 71 dotiert werden. Demzufolge liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Sensoren für den Nachweis von Sauerstoff auf der Basis von Cupratmischoxiden zu schaffen, die insbesondere für den Einsatz in Abgasanlagen, beispielsweise von Kraftfahrzeugen, geeignet sind.

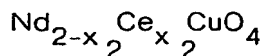
Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Sauerstoffsensor gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs 1. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung wieder.

Der erfindungsgemäße Sensor ist dadurch gekennzeichnet, daß er ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_1$  im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_2$  im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt, enthält.

Die erfindungsgemäßen Cupratmischoxide bzw. Sauerstoffsensoren lassen sich folgendermaßen herstellen:

Die entsprechenden Metalloxide oder Carbonate aus der Gruppe der seltenen Erden bzw. der Erdalkalimetalle werden in stöchiometrischem Verhältnis fein vermischt, beispielsweise durch Vermahlen in einer geeigneten Mühle, beispielsweise unter Zugabe eines organischen Lösungsmittels, wie Cyclohexan. Das Mahlgut wird dann sedimentieren gelassen, das Lösungsmittel abdekantiert und das Mahlgut getrocknet. Das Pulver wird anschließend kalziniert, wobei der Kalzinierungsvorgang zur besseren Durchmischung durch eine weitere Vermahlung unterbrochen werden kann. Nach der Kalzinierung wird dann erneut vermahlen, wodurch ein feines Cupratpulver erhalten wird.

Das Pulver wird unter Zusatz von Pastengrundstoff und/oder Lösungsmitteln zu einer Paste verarbeitet, und die Paste mit einer Dickschichttechnik, beispielsweise durch Siebdruck, auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat, beispielsweise  $Al_2O_3$ , aufgebracht. Die so hergestellte Schicht wird getrocknet und gebrannt, beispielsweise durch Trocknen bei Temperaturen oberhalb von 100°C und anschließend bei steigenden Temperaturen, gegebenenfalls auch mit einem Temperaturprofil, bei dem sich steigende Temperaturen und gleichbleibende Temperaturen abwechseln, eingebrannt. Die Einbrenntemperaturen können dabei bis auf etwa 1000°C steigen.

Auf diese Weise erhält man ein mit den Sensormaterialien beschichtetes Metalloxidsubstrat, das nach Anbringen der üblichen Zu- und Ableitungen direkt als Sensor verwendet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Sauerstoffsensoren zeichnen sich durch geringe Temperaturabhängigkeit und eine hohe Sauerstoff-Empfindlichkeit bei Temperaturen vorzugsweise oberhalb von 500°C aus. Sie haben eine schnelle Einstellkinetik. Der Meßeffect beruht nicht auf der Änderung eines Grenz- oder Oberflächenwiderstandes, sondern auf der Änderung des Volumenwiderstandes.

Ferner ist es von Vorteil, wenn eine Anordnung in Brückenschaltung mit je einem Sauerstoffsensor mit p- und n-leitenden Sensormaterialien vorgesehen wird, wobei diese an demselben Eingang für die Eingangsspannung in verschiedenen Brückenzweigen der Brückenschaltung liegen und die Meßspannung in der Brückendiagonale abgenommen wird. Die restlichen Schaltelemente der Brücke sind Ohm'sche Widerstände. Diese Anordnung ist insbesondere für die Verschaltung von solchen Sauerstoffsensoren geeignet, die unterschiedliche Temperaturempfindlichkeit des p- und des n-halbleitenden Sensormaterials aufweisen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in jedem Brückenzweig zwei Sauerstoffsensoren mit n- und p-halbleitenden Sensormaterial dergestalt einzusetzen, daß sich in einem Brückenzweig der Sauerstoffsensor aus n-leitenden Sensormaterial im

anderen Brücken­zweig der Sauerstoffsens­or aus p-leitendem Sensormaterial, und umgekehrt, gegen­überliegen.

Zweckmäßige Ausgestaltungen und Weiterbil­dungen der Erfindung sind in den restlichen Unter­ansprüchen gekennzeichnet.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. In dieser zeigt:

- Figur 1 eine erste elektrische Anordnung der Sauerstoffsensoren;
- Figur 2 eine zweite mögliche Anordnung der Sauerstoffsensoren, jeweils in Brückenschaltung;
- Figur 3 die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich zwischen 730 °C und 930 °C für 0,15 strontiumdotiertes Lanthan-cuprat; und
- Figur 4 die gleiche Abhängigkeit bei einem Lanthan-cuprat, dessen Strontiuman­teil bei 0,001 liegt.

In Fig. 1 ist eine insgesamt mit 5 bezeichnete Brückenschaltung 6 mit einer Eingangsstromquelle 6 vorgesehen, die an die beiden Eingänge 7, 8 der Brücke gelegt sind. In dem einen Brücken­zweig 9, der zwischen den Eingängen 7, 8 der Brückenschaltung 5 verläuft, ist die Serienschaltung eines Sauerstoffsensors aus n-leitendem Sensormaterial mit einem Ohm'schen Widerstand vorgegebenen Wertes  $R_2$  und in dem anderen Brücken­zweig die Serienschaltung eines Ohm'schen Widerstandes  $R_1$  mit einem Sauerstoffsens­or aus p-leitendem Sensormaterial vorgesehen, und zwar dergestalt, daß sich einerseits die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  in den beiden verschiedenen Zweigen gegenüberlie­gen, ebenso wie die Sauerstoffsensoren mit p- und n-halbleitendem Sensormaterial. In der Brückendiagonale 11 kann die Meßspannung  $U_s$  abgenommen werden.

In der alternativen Ausführungsform gemäß Fig. 2 werden in der Brückenschaltung 15 die Eingangsspannung 16 zwischen den Eingängen 17 und 18 der Brückenschaltung 15 angelegt. In jedem der beiden Zweige 19, 20 ist die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren mit einmal einem n-halbleitenden und einmal mit einem p-halbleiten­dem Sensormaterial angeordnet, und zwar dergestalt, daß jedem Sauerstoffsens­or aus n-leitendem Sensormaterial in dem einen Brücken­zweig ein sol­cher mit p-leitendem Sensormaterial im anderen Zweig, und umgekehrt, gegenüberliegt. Diese Aus­gestaltung hat bei gleicher Temperaturempfindlich­keit des p- und n-leitenden Sensormaterials den Vorteil, daß sich die höchste Sauerstoffempfindlich­keit bei praktisch nicht vorhandener Temperaturab­hängigkeit ergibt.

Weitere Beispiele werden nachfolgend be­schrieben.

#### Beispiel 1

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{La}_2\text{O}_3$  und ein Me­talloxid der Formel  $\text{SrO}$  werden in stöchiometri­schem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zuga­be von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermah­len. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungs­mittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinier­ofen 8 h bei 90°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und ver­ mahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeit­raum von ca. 15 min erhält man ein feines Cuprat­pulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

#### Herstellung von Sensormaterialschichten

Das nach dem obigen Beispiel erhaltene Cup­ratpulver wird mit Verdünner zu einer Paste verar­beitet und die Paste mittels Siebdruck auf ein Alu­miniumsubstrat aufgebracht. Das beschichtete Sub­strat wird 15 min bei 120°C getrocknet und an­schließend mit folgendem Temperaturprofil unter einem Sauerstoffstrom eingebrannt:

Steigerung 20°/min auf 350°C

10 min Temperaturkonstanz bei 350°C

Steigerung 20°/min auf 940°C

15 min Temperaturkonstanz bei 940°C

Abkühlen um 20°/min auf 20°C

Nach dieser Methode läßt sich sowohl ein Sauer­stoffsens­or mit einem einzigen Sensormaterial als auch ein Sensor mit mehreren Sensormaterialien herstellen.

#### Beispiel 2

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{La}_2\text{O}_3$  und ein Me­tallcarbonat der Formel  $\text{SrCO}_3$  werden in stöchio­metrischem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher ver­mischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle

vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 900°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 1.

### Beispiel 3

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und ein Metalloxid der Formel  $\text{CeO}_2$  werden in stöchiometrischem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches, noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 900°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 1.

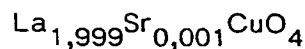
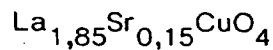
### Beispiel 4

Herstellung von kombinierten Sensorschichten mit Materialien nach den Beispielen 1, 2 und 3 für Sensoren mit p- und n-leitenden Sensorschichten.

Zuerst werden dabei die n-leitenden Strukturen mit  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Paste gedruckt und unter Stickstoffatmosphäre bei 980°C gesintert und dann anschließend die p-leitenden Strukturen mit  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Paste auf das gleiche Substrat gedruckt und diese bei 940°C unter Sauerstoffstrom gebrannt.

### Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden folgende Verbindungen dargestellt:



Das Verhalten dieser Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffgehalt wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt.

Figur 3 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich zwischen 730°C und 930°C für 0,15 strontiumdotiertes Lantancuprat.

Figur 4 zeigt die gleiche Abhängigkeit bei einem Cuprat, dessen Strontiumanteil bei 0,001 liegt.

Aus den Figuren ist ersichtlich, daß ein Sauerstoffsensor mit hoher Empfindlichkeit nur erreicht wird, wenn man den Dotierungsgrad relativ niedrig wählt. Eine geringfügige Dotierung ist jedoch notwendig.

### Beispiel 6

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ein Metalloxid der Formel  $\text{SrO}$  und ein Metalloxid der Formel  $\text{CuO}$  werden in stöchiometrischem Verhältnis  $\text{La}:\text{Sr}:\text{Cu}$  von 1,999:0,001:1 und 1,85:0,15:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 910°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,001 und 0,15.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

## Herstellung von Sensormaterialschichten

Das nach dem obigen Beispiel erhaltene Cupratpulver wird mit Verdünner zu einer Paste verarbeitet und die Paste mittels Siebdruck auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. Das beschichtete Substrat wird 15 min bei 120°C getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprofil unter einem Sauerstoffstrom eingebrannt:

Steigerung 20°/min auf 350°C

10 min Temperaturkonstanz bei 350°C

Steigerung 20°/min auf 940°C

15 min Temperaturkonstanz bei 940°C

Abkühlen um 20°/min auf 20°C

### Beispiel 7

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ein Metallcarbonat der Formel  $\text{SrCO}_3$  und ein Metalloxid der Formel  $\text{CuO}$  werden in stöchiometrischem Verhältnis La:Sr:Cu von 1,999:0,001:1 und 1,85:0,15:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 950°C kalzinert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 950°C kalzinert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,001 und 0,15.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 6.

### Beispiel 8

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ein Metalloxid der Formel  $\text{CeO}_2$  und ein Metalloxid der Formel  $\text{CuO}$  werden in stöchiometrischem Verhältnis Nd:Ce:Cu von 1,98:0,02:1 und 1,9:0,1:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches, noch im Mahlgut vorhandenes Lö-

sungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

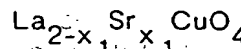
Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 950°C kalzinert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalzinert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 6, jedoch liegt die Maximaltemperatur bei 980°C und es wird unter Stickstoffstrom gebrannt.

## Patentansprüche

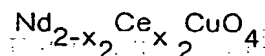
1. Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide, dadurch gekennzeichnet, daß er ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_1$  im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und

ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

$x_2$  im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt, enthält.

2. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Auftragen der Sensormaterialien auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat hergestellt worden ist.
3. Sauerstoffsensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen durch Siebdruck auf das Metalloxidsubstrat, beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt ist.
4. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Anordnung in Brückenschaltung je eines Sauerstoffsensors mit p- und eines mit n-leitenden Sensormaterialien,

wobei diese Sensoren an demselben Eingang für die Eingangsspannung in verschiedenen Brückenzeigen der Brückenschaltung liegen.

5. Sauerstoffsensor nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch eine Anordnung in Brückenschaltung je eines Sauerstoffsensors mit p- und n-leitenden Sensormaterialien, wobei in dem einen Brückenweig die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren aus einem p- und einem n-leitenden Sensormaterial und in dem anderen Brückenweig die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren aus einem n- und p-leitenden Sensormaterial so vorgesehen ist, daß dem Sauerstoffsensor mit n-leitendem Sensormaterial in dem einen Brückenweig ein Sauerstoffsensor mit p-leitendem Sensormaterial in dem anderen Brückenweig gegenüberliegt. 5  
10  
15
6. Verwendung der Sensormaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 5 für die Bestimmung von Sauerstoff. 20
7. Verwendung nach Anspruch 6 in Abgasanlagen, insbesondere von Kraftfahrzeugen. 25
8. Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoffsensors nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide der Metalle La, Sr, Cu und Nd, Ce, Cu in stöchiometrischem Verhältnis fein vermischt, in einem organischen Lösungsmittel sedimentiert, getrocknet und kalziniert werden und die so erhaltenen Cupratpulver in Form von Pasten vermittels einer Dickschichttechnik auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat aufgebracht und eingebrannt werden. 30  
35
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung der Cupratpulver in zwei Kalzinierungsvorgängen bei Temperaturen von 800 bis 1000°C mit zwischengeschalteter Vermahlungsstufe durchgeführt wird. 40  
45
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbrennen der Dickschichten bei steigenden Temperaturen bis ca. 1.000°C durchgeführt wird. 50

55

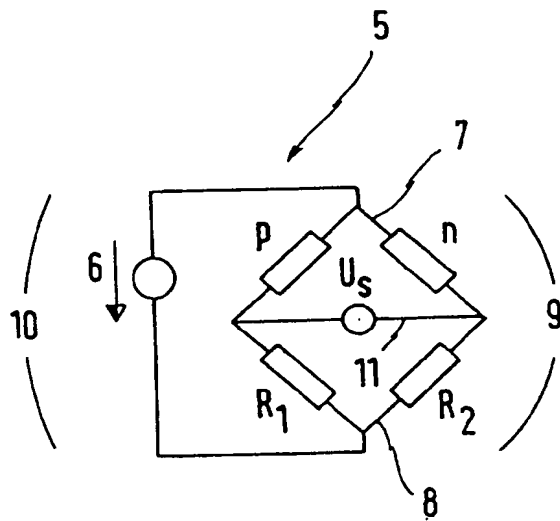


FIG. 1

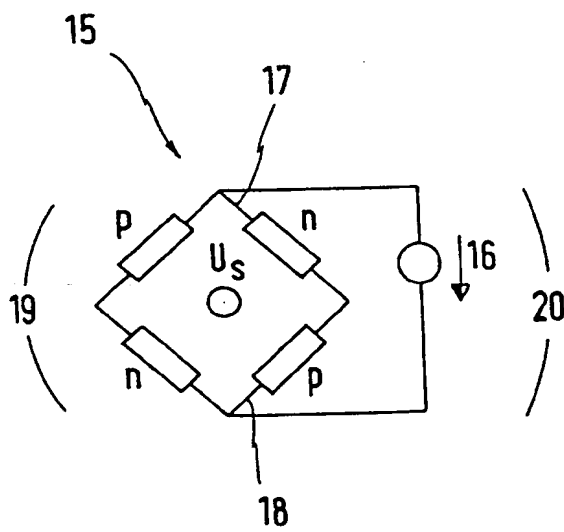
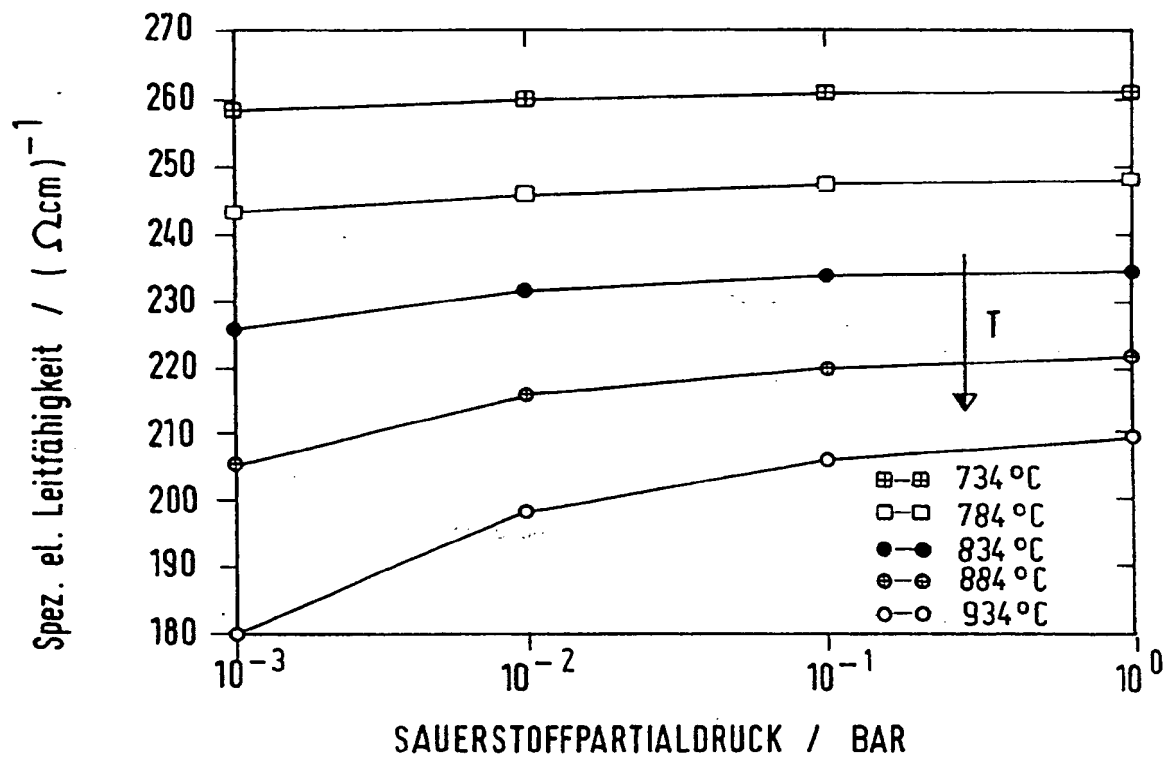


FIG. 2



Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei

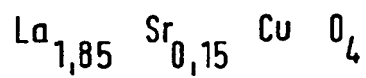
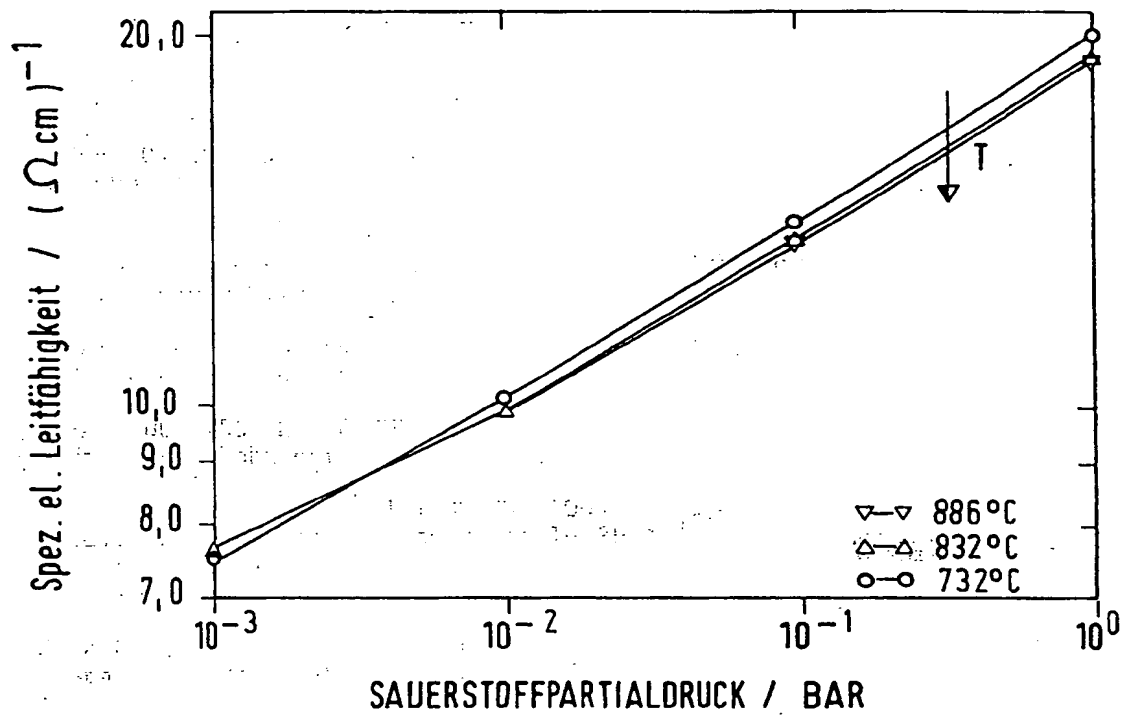


FIG. 3





Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei

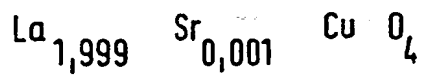


FIG. 4

**THIS PAGE BLANK (uspto)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 553 452 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120975.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G01N 27/12**

22 Anmeldetag: **09.12.92**

30 Priorität: **27.01.92 DE 4202146**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.08.93 Patentblatt 93/31**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT PT SE**

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **30.03.94 Patentblatt 94/13**

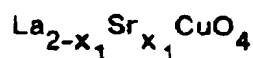
71 Anmelder: **ROTH-Technik GmbH & Co.  
Forschung für Automobil- und  
Umwelttechnik  
Max-Roth-Strasse  
D-76571 Gaggenau(DE)**

72 Erfinder: **Härdtl, Karl-Heinz, Prof. Dr.  
Prof. Eichmannstrasse 27  
W-6729 Hagenbach(De)**

74 Vertreter: **Säger, Manfred, Dipl.-Ing.  
Patentanwälte  
Säger & Partner  
Postfach 81 08 09  
D-81908 München (DE)**

54 **Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxiden.**

57 Ein Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide enthält ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin  $x_1$  im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin  $x_2$  im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt. Die p- und n-leitenden Sensormaterialien sind in einer Brückenschaltung (5) angeordnet. Die Brückenschaltung ist mit einer Eingangsstromquelle (6) vorgesehen, die an die beiden Eingänge (7,8) der Brücke gelegt ist. In der Brückendiagonale (11) kann die Meßspannung ( $U_s$ ) abgenommen werden.

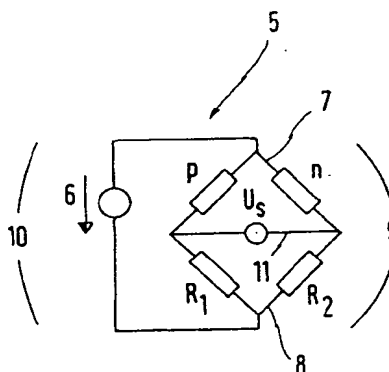


FIG. 1

EP 0 553 452 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0975




EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 72 (P-1004)9. Februar 1990 & DATABASE WPI Week 9002, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-011184 & JP-A-01 291 151 (CHICHIBU CEMENT) 22. November 1989 * Zusammenfassung *	1,2,6,8,9	G01N27/12
A	US-A-5 071 626 (H.L. TULLER) * das ganze Dokument *	1-3,6-8	
D,A	DE-A-2 334 044 (HITACHI) * Beispiel 1; Tabelle 2 *	1-3,8	
A	US-A-4 001 756 (L. HEIJNE) * das ganze Dokument *	1,4-9	
A	WO-A-8 805 029 (UNIVERSITY OF HOUSTON) * Seite 8, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 25 * * Seite 19, Zeile 15 - Zeile 16 * * Beispiel VI *	1,8,9	
A	EP-A-0 380 347 (UNIVERSITY OF TOKYO) * Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 22 *	1,8,9	
P,A	DATABASE WPI Week 9225, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-204536 & JP-A-04 134 259 (FUJIKURA) * Zusammenfassung *	1,2,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23 DEZEMBER 1993	Prüfer JOHNSON K.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P0401)






## Oxygen sensors based on cuprate mixed oxides

**Patent number:** EP0553452  
**Publication date:** 1993-08-04  
**Inventor:** HAERDTL KARL-HEINZ PROF DR (DE)  
**Applicant:** ROTH TECHNIK GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** G01N27/12  
- **european:** C04B35/45D; G01N27/12  
**Application number:** EP19920120975 19921209  
**Priority number(s):** DE19924202146 19920127

### Also published as:

 EP0553452 (A)  
 DE4202146 (A)  
 EP0553452 (B)

### Cited documents:

 US5071626  
 DE2334044  
 US4001756  
 WO8805029  
 EP0380347  
more >>

**Report a data error he**

### Abstract of EP0553452

An oxygen sensor based on complex metal oxides contains a p-type semiconducting metal oxide of the general formula in which  $x_1$  is in the range from 0.001 to 0.2, and an n-type semiconducting metal oxide of the general formula in which  $x_2$  is in the range from 0.001 to 0.05.a



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**